

L1 ANSWER 2 OF 8 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 1992-137121 [17] WPIX
 DNC C1992-063696

TI Moisture-absorptive compsn. used to dehumidify foods, etc. - comprises high moisture absorption ion exchange type resin and calcium chloride.

DC A97 J01

PA (HYMO-N) HYMO CORP

CYC 1

PI JP 04078415 A 19920312 (199217)* 5p <--
 JP 2688638 B2 19971210 (199803) 3p B01D053-28

ADT JP 04078415 A JP 1990-189334 19900719; JP 2688638 B2 JP 1990-189334 19900719

FDT JP 2688638 B2 Previous Publ. JP 04078415

PRAI JP 1990-189334 19900719

IC B01D053-28; B01J020-26

ICM B01D053-28

ICS B01J020-04; B01J020-26

AB JP 04078415 A UPAB: 19990914

Compsn. comprises high moisture absorption ion exchange resin type and CaCl₂.

Pref. the resin absorbs a 50% aq. soln. of CaCl₂ in an amt. of ten times its wt. The moisture absorptive compsn. has a wt. ratio of resin to CaCl₂ of 1:20-2:1.

A cationic resin e.g. dialkylaminoalkyl(metha)acrylate or alkylaminoalkylacrylamide type resin crosslinked in the molecule is used as the resin.

USE/ADVANTAGE - Used to dehumidifying foods e.g. rice cracker and laver, leather articles e.g. shoes and hand bags and wardrobes and

closets. Leakage of CaCl₂ soln. caused by absorption of moisture may be prevented.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A12-M; J01-E03C

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-78415

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月12日

B 01 D 53/28
B 01 J 20/26D 8014-4D
2104-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 吸湿性組成物

⑯ 特 願 平2-189334

⑰ 出 願 平2(1990)7月19日

⑱ 発 明 者 福 嶋 礼 造 神奈川県茅ヶ崎市下町屋2-8-38

⑲ 発 明 者 石 川 玖 美 子 神奈川県鎌倉市山崎868-3

⑳ 出 願 人 ハイモ株式会社 東京都中央区銀座7-13-15

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

吸湿性組成物

〔産業上の利用分野〕

本発明は空気等の気体を除湿し乾燥させることを目的とする固体状吸湿性組成物に関する。

2. 特許請求の範囲

1) カチオン性高吸水性樹脂と塩化カルシウムを混合して成る吸湿性組成物。

〔従来の技術〕

塩化カルシウムは除湿剤として広く使われている。

2) カチオン性高吸水性樹脂が塩化カルシウムの50%水溶液を自重の10倍以上吸収できることを特徴とする請求項1に記載の吸湿性組成物。

特開昭和60-28531号にはポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、澱粉等の水溶性高分子と塩化カルシウムを混合した吸湿剤が開示されている。

3) カチオン性高吸水性樹脂と塩化カルシウムの混合比率が1:20~2:1の重量比であることを特徴とする請求項1に記載の吸湿性組成物。

特開昭60-206425号にはアニオン系又はノニオン系の高吸水性樹脂と塩化カルシウムの混合物を吸湿剤として利用し液状化を防止する技術が開示されている。

また 開昭64-15130号にはカチオ

ン性高吸水性樹脂の製造法が記載されている。

【従来の技術の問題点】

塩化カルシウムを除湿剤として使用した場合は水分を吸収し塩化カルシウム水溶液、すなわち流動性の高い液状となることから容器に封入する必要がある上に、容器を転倒させたり破損した場合は塩化カルシウム水溶液が流出し周囲を汚染する等の欠点があった。

塩化カルシウムと水溶性高分子の混合物は水溶液の粘性を増し、吸湿の初期段階では流動化を防止する効果を発揮するものの、吸湿が進行すれば塩化カルシウムと水溶性高分子の混合水溶液となり流動性の液体となり固化能力に乏しい。

高吸水性樹脂は水に不溶性であり高分子水溶液となる恐れはないが従来より提案され

ているノニオン性またはアニオン性の高吸水性樹脂は塩化カルシウム水溶液の吸収能が極めて小さい。

また塩化カルシウムを含まない高吸水性樹脂は、カチオン性高吸水性樹脂をも含めて、気体中の水蒸気分圧を低下させる除湿効果は無い。

本願発明は流動性を持たず固型状態を保ちながら除湿効果を有する吸湿剤を安価に提供することを目的とする。

【問題を解決するための手段】

本願発明はカチオン性高吸水性樹脂と塩化カルシウムを混合することを特徴とする。

カチオン性高吸水性樹脂は塩化カルシウムの50%水溶液を自重の10倍以上吸収できることを特徴とする。またカチオン性高吸水性樹脂と塩化カルシウムの混合比率は1:20~2:1の重量比であることを特

徴とする。カチオン性高吸水性樹脂はアクリル系カチオン性モノマー単位を25モル%以上含有する高分子架橋物であり架橋密度は0.01~0.5モル%以上であることが最も望ましい。アクリル系カチオン性モノマーとしては、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、または四級化物ならびにジアルキルアミノアルキルアクリルアミドの塩または四級化物をあげることができる。

高分子の架橋方法としてはモノマー重合時に複数のビニル基を有する化合物を共重合させる方法とモノマー重合後の高分子に複数の官能基を有する化合物を反応させて架橋構造を得る方法がある。

複数のビニル基を有する化合物としてはメチレンビスアクリルアミド、エチレングリコーラジ(メタ)アクリレート、アリルアクリルアミド、トリメチロールプロパント

リ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート等をあげることができ、複数の官能基を有する化合物としてはホルムアルデヒド、エピクロルヒドリン、ポリエチレンジグリシジルエーテル等をあげることができる。

塩化カルシウムとカチオン性高吸水性樹脂を混合する方法は、あらかじめ塩化カルシウム水溶液を含浸させたカチオン性高吸水性樹脂を乾燥して用いることも可能ではあるが、それぞれ別々に粉状または粒状とした塩化カルシウム粒とカチオン性高吸水性樹脂粒を混合する方が容易であり望ましい。混合粒はそのままの形状で容器に入れて使用することもでき成形して用いることもできる。

成形用のバインダーとしてポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、澱粉、アラビアゴム、ポリメタクリロイロキシエ

チルトリメチルアンモニウムクロライド等の水溶性高分子を配合したり、着色剤や芳香剤等を配合しても良い。

また前述の容器とは単に固定形状を持つガラスビン等のみをさすものではなく、水蒸気透過性を持つプラスチックフィルム製の袋に封入して用いることも当然包含するものである。

〔作用〕

塩化カルシウムは1価の塩素イオンと2価のカルシウムイオンより成る塩である。

高吸水性樹脂は高分子鎖中に存在するイオン性基の電気的反発作用によって高分子鎖が伸長し、高度の膨潤性を付与しているものと考えられるが、過剰の対イオンは上記反発作用を低減し膨潤性を低下させる効果がある。このため高吸水性樹脂は塩溶液中では大幅に吸水能力が低下し、特に対イオ

ンが多価イオンの場合にその影響は顕著なものとなる。

カルシウムイオンは2価でありアニオン性高吸水性樹脂は塩化カルシウム水溶液に対して無力である。

ノニオン性の高分子架橋体は上記イオン性基の電気的反発力が無いため、もともと吸水能力が低い上に塩析効果等も加わり高濃度の塩水溶液を吸収する能力にとぼしい。

これに対しカチオン性高吸水性樹脂は、もともと耐塩性が高い性質もあり、塩化カルシウムの濃厚水溶液に対しても塩析を起こすことなく良好な膨潤作用と吸水能力を発揮する。

〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

実施例-1

(高吸水性樹脂の製造)

合成例1

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた500mlの五つ口のセバブルフラスコに、シクロヘキサン200gを仕込み、エチルセルロース1gを加え、60℃に加温して溶解させ、窒素ガスを通して酸素を除いた。

メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの80%水溶液7.5gに、N,N-メチレンビスアクリルアミドの10%水溶液を6.0mlと2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩の10%水溶液を1.2ml加入したものを減圧ロータに仕込み、窒素ガスを通して酸素を除いた。これを攪拌下シクロヘキサン中に徐々に滴下し、重合を行つた。

60℃で3時間重合した後、還流冷却器を共沸水分分離器に替え、フラスコ中で攪拌下、外温80~90℃の湯浴にて共沸脱水を行つた。十分に脱水した後、ポリマー粒子を濾別し、シクロヘキサンを乾燥により除き、ビーズ状の吸水性樹脂を得た。これを樹脂-1と呼ぶ。

合成例2

容量300mlで且つ窒素導入管を備えた蓋付ガラス製容器にN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド2gとアクリルアミド18gをとクイオン交換水180mlに溶解し、硫酸にてpH4.5に調整した液を窒素置換した後、過硫酸アンモニウム1%水溶液0.2mlと亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液0.2mlを添加混合し、重合を行つた。5時間後、得られた重合物水溶液にホルマリンの100倍希釈液20

mを均一に混合した後、直径15cmのシャーレに移し替え、110℃の通風乾燥機にて乾燥した。この乾燥物をミル(m11)式粉砕機で粉砕した。この吸水性樹脂粒を樹脂-2と呼ぶ。

市販の高吸水性樹脂粒でポリビニルアルコール系のものを樹脂-3と呼び、ポリアクリル酸ナトリウム系のものを樹脂-4と呼ぶ。

(塩化カルシウム水溶液吸収量の測定)

上述の各樹脂を自重の100倍量の塩化カルシウム(CaCl_2)50%水溶液に24時間浸漬した後、遠心濾過を行い高吸水性樹脂1gの吸収した塩化カルシウム水溶液の重量比率を求めた結果を表-1に示す。

表-1 CaCl_2 (50%) 水溶液の吸収量

樹脂の名称	CaCl_2 溶液吸収量
樹脂-1	23.4 g/g
樹脂-2	18.6 "
樹脂-3	6.3 "
樹脂-4	2.5 "

[試料調整]

高吸水性樹脂粒と塩化カルシウム(CaCl_2)粒を均一に混合して試験に供した。試料組成を表-2に記す。

表-2

No	試料名称	樹脂名	樹脂量	CaCl_2 量
1	試料-1	樹脂-1	10%	90%
2	試料-2	樹脂-1	20%	80%
3	試料-3	樹脂-1	50%	50%
4	試料-4	樹脂-2	20%	80%
5	試料-5	樹脂-2	50%	50%
6	比較試料-1	—	—	100%
7	比較試料-2	樹脂-3	20%	80%
8	比較試料-3	樹脂-4	20%	80%

[効果試験]

前述の各試料10gをシャーレに秤量し、面積 28cm^2 に拡げた状態で室温20℃、湿度80%の恒温恒湿室に放置して経時的に試料の重量測定と外観観察を行った結果を表-3に記す。

特開平4-78415 (5)

【発明の効果】

実施例に示した如く本発明品である吸湿性組成物は長期間にわたり除湿の目的に供しても流動性を持たず固形状態を保つ。

本組成物は固便に除湿の用に供することができ任意の形に成形することもできる。

用途の例としては、のり、せんべい等の食品あるいは靴やハンドバッグ等の皮革製品の乾燥保持に用いることができ、例えば小型の乾燥箱の中へ靴と本組成物シートを同封し密閉状態とすれば雨や雪でぬれた後でも容易に乾燥することができる。

また押入、ゲタ箱等の用に供することもでき、加熱等により乾燥すれば再利用も可能である。

出願人 株式会社 協立有機工業研究所

表-3

No	試料名称	外 観			試料重量 (g)		
		2日後	5日後	10日後	2日後	5日後	10日後
1	試料-1	固形	モチ状	モチ状	15.6	21.7	22.2
2	試料-2	固形	固形	モチ状	13.1	20.2	21.8
3	試料-3	固形	固形	固形	11.1	15.5	18.5
4	試料-4	固形	固形	モチ状	12.5	19.7	21.4
5	試料-5	固形	固形	固形	12.1	14.3	16.2
6	比較試料-1	一部液体	液体	液体	16.3	25.5	27.4
7	比較試料-2	一部液体	液体	液体	15.4	24.2	26.7
8	比較試料-3	一部液体	液体	液体	16.2	24.8	27.2